

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 1 月 13 日 (13.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/003457 A1

- (51) 国際特許分類: D21H 21/16, 19/20 (74) 代理人: 児玉 喜博 (KODAMA, Yoshihiro); 〒101-0021 東京都千代田区外神田 2-1 7-2 延寿お茶の水ビル 3 F Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009288
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-192575 2003 年 7 月 7 日 (07.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 裕司 (ONO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子 5 丁目 2 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 石岡 智 (ISHIOKA, Satoshi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子 5 丁目 2 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 野々村 文就 (NONOMURA, Fuminari) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子 5 丁目 2 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 南里 泰徳 (NANRI, Yasunori) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子 5 丁目 2 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEWSPRINT PAPER TREATED WITH CATIONIC SURFACE-SIZING AGENT

(54) 発明の名称: カチオン性表面サイズ剤でサイジングした新聞用紙

(57) Abstract: Newsprint paper for offset printing which has satisfactory resistance to water absorption and little causes color deviation in offset printing to give clear printed surfaces can be produced by applying a surface treatment comprising as the main components (A) a water-soluble high-molecular substance selected from among starches, PVA's, polyacrylamides, and cellulose derivatives and (B) a copolymer obtained by copolymerization of a styrenic monomer with a cationic monomer, a water-soluble copolymer obtained by copolymerization of a styrenic monomer with a cationic monomer and a hydrophobic monomer, or a water-soluble copolymer obtained by treating such a copolymer obtained by using a monomer bearing a tertiary amino group as the cationic monomer with a quaternizing agent to newsprint base paper produced with the addition in paper making of less than 3.0 wt% of aluminum sulfate (a product with an  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  content of 50wt%).

(57) 要約: 抄造時の硫酸バンド添加率が 3.0 重量% ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  として 50 重量% 品) 未満である新聞印刷用紙原紙に、(A) 澱粉類、PVA 類、ポリアクリルアミド類又はセルロース誘導体から選ばれた水溶性高分子物質、(B) スチレン系モノマーとカチオン性モノマーとを共重合して得られた共重合物、スチレン系モノマーとカチオン性モノマーと疎水性モノマーとを共重合して得られた水溶性共重合物、あるいは、これらの共重合物のうちカチオン性モノマーとして第 3 級アミン基含有ビニルモノマーを使用した共重合物を 4 級化剤で処理した水溶性共重合物、を主成分とする表面処理剤を塗布して、オフセット印刷時の色ズレが少なく印刷面が鮮明となる、十分な吸水抵抗性を有するオフセット印刷用新聞用紙を製造する。

WO 2005/003457 A1

## 明細書

### カチオン性表面サイズ剤でサイジングした新聞用紙

#### 技術分野

本発明は、吸水抵抗性を改良した新聞用紙、特にオフセット印刷用新聞用紙に関するものである。

#### 技術背景

近年、印刷技術は、オフセット印刷化、カラー印刷化、高速大量印刷化、自動化など大きな進歩を遂げてきている。これに伴い、印刷用紙に対しても、作業性、印刷適性の面から各種の物性の改良が求められている。

新聞印刷用紙は、メカニカルパルプ(以下、MP と記述する)や脱墨パルプ(以下、DIP と記述する)を主体とする紙であり、中・下級紙に分類される紙である。しかし、新聞用紙の印刷は、指定された時間帯の指定された時間内に、指定された大量の部数を確実に印刷する必要があり、新聞印刷用紙は一般印刷用紙以上に厳しい品質を要求される紙である。最近の新聞印刷用紙は、軽量化、DIP 高配合化などが求められており、これらのマイナス面を克服しながら、各種の改良を行う必要がある。このように新聞印刷用紙の改良は、一般印刷用紙の改良とは、かなり次元の異なる厳しいものとなっている。

新聞の印刷方式は、コンピューターシステム導入の時期を契機にオフセット印刷への転換が進み、現状、オフセット印刷方式がほとんどを占めるようになってきている。また、サテライト型、タワープレス型などのオフセットカラー印刷機の普及に伴い、新聞紙のカラー面増加も大きな傾向となっている。近年の四色カラーオフセット印刷の普及により、湿し水の付着量は約 4 倍になり、湿し水の転移により新聞用紙が膨潤し、網点のズレが発生し、印面の画像が不鮮明になる色ズレという問題が発生し易くなっている。

このオフセット印刷の普及により、新聞用紙には、凸版印刷用の新聞用紙とは異なった、例えば次のような品質が要求されている。

- (1) 湿潤強度があり、水切れなどが無いこと。
- (2) 吸水抵抗性が適度に保たれていること。
- (3) 剥離強度(ネッパリ)が小さいこと。
- (4) 紙粉の発生がないこと。

これらの要求されている品質の中でも、特に、吸水抵抗性の付与(換言すれば、サイズ性の付与)が重要な課題となっている。

また、このオフセット印刷方式のほかに、DIP の高配合率化による GP レス化、中性抄紙化、新聞用紙の軽量化なども、繊維を膨潤し易くし、色ズレを発生させ易くする要因として挙げられる。

新聞用紙の高白色化やカラー印刷面の鮮明さ改善などの品質要求により、新聞印刷用紙原紙を中性～弱アルカリ性の pH 領域で抄造する、いわゆる中性抄紙が近年、大きな流れとなっている。この中性抄紙化により、新聞印刷用紙抄造時の硫酸バンドの添加率が低下し、酸性抄紙で抄造された新聞印刷用紙原紙(以下、酸性新聞印刷用紙原紙と記述する)で使用していた表面サイズ剤の効果(吸水抵抗性の付与)が低減する傾向にある。酸性新聞印刷用紙で使用されている表面サイズ剤は、一般的にはカルボキシル基を含有するモノマーとスチレン系モノマーとの共重合体である。この表面サイズ剤分子中のカルボキシル基と新聞印刷用紙原紙中のアルミニウム成分との相互作用により、カルボキシル基を持つ親水性モノマー部を紙の内側に、疎水性のスチレン系モノマー部を紙の表面になるように、表面サイズ剤の分子が配向し、新聞印刷用紙に吸水抵抗性を付与するものと考えられている。しかし、硫酸バンドの添加率が低い新聞印刷用紙原紙、特に中性抄紙で抄造された新聞印刷用紙原紙(以下、中性新聞印刷用紙原紙と記述する)では、上記の表面サイズ剤の配向が酸性新聞印刷用紙ほど完全ではないので、前記の表面サイズ剤の同一塗布量で比較すると、吸水抵抗性が大幅に低減してしまう。

以上の様に、酸性新聞印刷用紙と同程度の吸水抵抗性を中性新聞印刷用紙に付与することは、酸性新聞印刷用紙で使用されてきた従来の表面サイズ剤では困難であった。また、酸性新聞印刷用紙においても、吸水抵抗性の更なる向上が望まれている。

新聞印刷用紙の吸水抵抗性をコントロールする方法としては、一般印刷用紙と同様に、サイズ剤を内添する方法(内添サイズ)と、薬品を外添する方法(外添サイズ)とがある。内添とは、いわゆるウェットエンドで、パルプスラリー中に薬品を添加し、抄紙と同時に紙内部に薬品を含有させる方法のことである。外添とは、抄紙後、2ロールサイズプレスやゲートロールコーターなどの塗工機を用いて、薬品を原紙表面に塗布する方法である。

一般的な内添サイズ剤としては、酸性抄紙の場合、強化ロジンサイズ剤、エマルジョンサイズ剤、合成サイズ剤などが使用され、中性抄紙の場合、アルキルケテンダイマー(AKD)、アルケニルコハク酸無水物(ASA)などが使用される。このようなサイズ剤を内添する方法では、以下のような多くの問題がある。

- (1)薬品を低濃度パルプスラリーに添加する必要がある。
- (2)パルプシートへの薬品の定着量が一定しない(薬品の定着量が低い)。
- (3)複数の抄紙機が共通の循環白水を使用している場合では、吸水抵抗性を必要としない抄紙を並行して行うことができない。
- (4)歩留まり向上剤の効果が安定しない。歩留まりを高めると DIP 由来の着色異物などもシートに抄き込んでしまう。
- (5)吸水抵抗性が経時変化する。
- (6)中性抄紙化および／または軽量化した新聞用紙を抄造する高速の抄紙機では、内添サイズ剤の歩留まりが低下する傾向があり、吸水抵抗性を付与することが難しい。
- (7)DIP を 80%以上含有する新聞用紙を 1,000m/分以上の高速で抄造する抄紙機では、内添サイズ剤の歩留まりが低下する傾向があり、吸水抵抗性を付与することが難しい。

このため、サイズ剤を内添する方法では、サイズ剤の添加量のコントロールが難しく、状況に応じて内添サイズ剤や歩留まり向上剤の添加量を増減する必要がある。内添サイズ剤の効きが悪い場合、内添サイズ剤は過剰添加となり、紙力の低下、疎水性サイズ剤の付着並びに蓄積が原因である著しい白水系の汚れなどを引き起こしやすく、コスト、品質、操業の面で問題があった。

新聞印刷用紙を抄造する抄紙機では、新聞印刷用紙原紙の表面に薬品を塗布する設備として、通常、ゲートロールコータが設置されている。このサイズ剤外添により、新聞印刷用紙へ吸水抵抗性を付与する従来の技術としては、前述のように、酸性新聞印刷用紙の場合には、カルボキシル基を含有するモノマーとスチレン系モノマーの共重合体であるスチレン系表面サイズ剤が一般的に使用されている。しかし、このスチレン系表面サイズ剤を硫酸バンド添加率が低い新聞印刷用紙原紙、特に中性新聞印刷用紙原紙に塗布しても、十分な吸水抵抗性は得られない。

本発明者らは、サイズ剤の外添による新聞印刷用紙への吸水抵抗性の付与について継続して検討しており、既に以下の出願を行っている。印刷用紙原紙(特に新聞印刷用紙)に、成分 A、成分 B、成分 C の 3 成分を主体とする吸水性コントロール組成物を含有した塗工層を設ける技術が記載されている。成分 A: 化工澱粉あるいは澱粉、成分 B: 非イオン性ポリアクリルアミド、第 3 級アミン基を有するカチオン性ポリアクリルアミド、第 4 級アンモニウム基を有するカチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミドから選ばれる少なくとも 1 種のポリアクリルアミド、成分 C: 重量平均分子量が 0.1 万～300 万で、炭素数 6～10 の疎水性置換基を有するモノマーと、カルボキシル基またはスルホン酸基を有するモノマーとのアニオン性共重合体(特許文献 1 参照)。炭酸カルシウムを填料として使用している中性新聞印刷用紙にケテンダイマー系サイズ剤及び紙表面加工剤をゲートロールコーターで外添した後、表面温度が 50℃以上であるソフトカレンダーに通紙することによりサイズ度を発現させる中性新聞印刷用紙の製造方法が記載されている(特許文献 2 参照)。印刷用紙原紙(特に新聞印刷用紙原紙)に、成分 A、成分 B の 2 成分を主体とする吸水性コントロール組成物を含有した塗工層を設け、点滴吸水度を 10～1,000 秒とする技術が記載されている。成分 A: ノニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミドから選ばれる少なくとも 1 種のポリアクリルアミド、成分 B: 疎水性置換基を有するモノマーと、カルボキシル基及び/またはスルホン酸基を有するモノマーとのアニオン性共重合体(特許文献 3 参照)。以下に示す成分 A、成分 B、成分 C からなる 3 成分、もしくは成分 B 及び成分 C からなる 2 成分を主体とし、各成分の固形分重量比が、A:B:C=0～80:95

～20:1～10 である表面サイズ剤を含有した塗工層を新聞印刷用紙原紙に設ける技術が記載されている。成分 A:ノニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミドから選ばれる少なくとも1種のポリアクリルアミド、成分 B:疎水性置換基を有するモノマーと、カルボキシル基を有するモノマーとのアニオン性共重合体のアンモニウム塩、成分 C:デヒドロアビエチン酸、アビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ピマール酸、ネオピマール、イソピマール酸、レポピマール酸、パラストリンから選ばれる少なくとも1種の樹脂酸、またはこれらの樹脂酸を含むロジン(特許文献4参照)。

吸水抵抗性を付与するという目的では、上記の従来技術で示された表面サイズ剤と本発明で使用する表面サイズ剤は共通しているが、本発明で使用する表面サイズ剤は組成が異なる新規なものである。

また、比較的タックの強い印刷インキを使用するオフセット印刷におけるブランケットへの紙粉の堆積と、これによる印刷カスレを防止する目的で、新聞印刷用紙の表面強度と耐水性を高めることを課題とした以下に示す従来技術がある。

原紙上に、表面処理剤を含有する水性液を塗布、乾燥してなるオフセット印刷用新聞用紙において、該表面処理剤が少なくともポリアクリルアミド系重合体と、エポキシ系耐水化剤および／または多価金属化合物系耐水化剤とからなることを特徴とするオフセット印刷用新聞用紙が開示されている(特許文献5参照)。填料が内添されている原紙上に、表面処理剤を塗布してなるオフセット印刷用新聞用紙において、該表面処理剤にシラノール基を有するポリビニルアルコール系重合体が含有せしめられていることを特徴とするオフセット印刷用新聞用紙(特許文献6参照)。原紙上に、表面処理剤を塗布、乾燥してなるオフセット印刷用新聞用紙において、該表面処理剤がゲル含有量 90 重量%以上の合成樹脂ラテックスを主成分とすることを特徴とするオフセット印刷用新聞用紙(特許文献7参照)。原紙上に、表面処理剤を塗布、乾燥してなるオフセット印刷用新聞用紙において、該表面処理剤の主成分が共重合ラテックスであり、かつ表面処理剤中に離型剤を含有せしめたことを特徴とするオフセット印刷用新聞用紙(特許文献8参照)。原紙の両面に、表面処理剤を塗布、乾燥してなるオフセット印刷用新聞用紙において、該表面処理剤の主成分

がアクリル系アルカリ膨潤型合成樹脂ラテックスであることを特徴とするオフセット印刷用新聞用紙(特許文献9参照)。原紙の両面に、表面処理剤を塗布、乾燥してなるオフセット印刷用新聞用紙において、該表面処理剤が(a)澱粉もしくは変性澱粉と、(b)モノマー組成として(メタ)アクリル酸ブチルおよび／または(メタ)アクリル 2-エチルヘキシルを含有するガラス転移点が 10℃以下の疎水性アクリル系表面サイズ剤を主成分とし、かつ澱粉成分と該疎水性アクリル系表面サイズ剤の比率が固形分重量比率で 100 : 3~100 : 30 であるオフセット印刷用新聞用紙(特許文献10)。

[特許文献1] 特許第 2939971 号公報

[特許文献2] 特許第 2980833 号公報

[特許文献3] 特許第 3093965 号公報

[特許文献4] 特許第 3303291 号公報

[特許文献5] 特開平 10-259591 号公報

[特許文献6] 特開平 11-21790 号公報

[特許文献7] 特開平 11-50393 号公報

[特許文献8] 特開平 11-158795 号公報

[特許文献9] 特開 2000-17597 号公報

[特許文献10] 特開 2002-294588 号公報

#### 発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、十分な吸水抵抗性を有し、オフセット印刷時の色ズレが少なく印刷面が鮮明となるオフセット印刷用新聞用紙の提供にあり、特に十分な吸水抵抗性を有するオフセット印刷用中性新聞用紙の提供にある。

新聞印刷用紙原紙に、次の成分(A)、成分(B)を主成分とする表面処理剤を塗布、乾燥、カレンダー処理して、オフセット印刷用新聞用紙を得る。

成分(A)：澱粉類、ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド類、セルロース誘導体から選ばれる少なくとも1種類以上の水溶性高分子物質。

成分(B)：下記の成分(a)、成分(b)を共重合して得られた共重合物、または成分(a)、

成分(b)、成分(c)を共重合して得られた共重合物、あるいは、これらの共重合物のうち成分(b)として第3級アミン基含有ビニルモノマーを使用した共重合物を、成分(d)で第4級化した共重合物である、水溶性の表面サイズ剤。そのカチオン化度は1.3~3.0meq/gであることが好ましい。更に好ましくは1.3~2.5meq/g、最適には1.4~2.0meq/gである。

成分(a)：スチレン系モノマー

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、シアノスチレンから選ばれる少なくとも1種類以上のスチレン系モノマー。

成分(b)：カチオン性モノマー

第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基のいずれか1つを含有するビニルモノマー。

成分(c)：その他の疎水性モノマー

共重合可能なモノマーであり、メタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類から選ばれる少なくとも1種類の疎水性モノマー。

成分(d)：4級化剤

エピクロルヒドリン、塩化メチル、塩化エチル、塩化ベンジル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、オキシド類、エポキシ化合物、有機ハロゲン化合物、から選ばれる少なくとも1種類の4級化剤。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、抄造時のパルプに対する硫酸バンド添加率が低い新聞印刷用紙、特に中性新聞印刷用紙に吸水抵抗性を付与することが困難である原因が、カチオン性であるアルミニウム成分の新聞印刷用紙原紙中における含有量が少ないことにあること、また、特定のイオン強度を有するカチオン性表面サイズ剤を外添することにより、新聞印刷用紙原紙へ吸水抵抗性を効果的に付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明で使用する新聞印刷用紙原紙は、酸性新聞印刷用紙原紙でもよいし、中性新聞印刷用紙原紙であってもよいが、絶乾パルプに対する硫酸バンドの添加率が



3.0 重量%( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  として 50 重量%品)未満の新聞印刷用紙原紙に本発明の表面サイズ剤を含有する表面処理剤を塗布すると、吸水抵抗性の付与の効果が大きく発現する。その観点から、特に中性新聞印刷用紙原紙が好ましい。また、新聞印刷用紙原紙の坪量としては、特に限定されるものではないが、 $33 \sim 45 \text{ g/m}^2$ 程度である。

本発明で使用するカチオン性の表面サイズ剤は、スチレン系モノマー(成分(a))とカチオン性モノマー(成分(b))とを共重合させて得られる。または、スチレン系モノマー(成分(a))、カチオン性モノマー(成分(b))、その他の疎水性モノマー(成分(c))とを共重合させて得られる。あるいは、これらの共重合物のうち成分(b)として第3級アミン基含有ビニルモノマーを使用した共重合物を、成分(d)で第4級化して得られる。

このようにして得られた表面サイズ剤のカチオン化度は  $1.3 \sim 3.0 \text{ meq/g}$  であることが好ましい。更に好ましくは  $1.3 \sim 2.5 \text{ meq/g}$ 、最適には  $1.4 \sim 2.0 \text{ meq/g}$  である。この表面サイズ剤を含有する表面処理剤を塗布することにより、新聞印刷用紙原紙に十分な吸水抵抗性(サイズ度)を付与できる。 $1.3 \text{ meq/g}$  未満では、パルプ繊維の被覆性に劣り、 $3.0 \text{ meq/g}$  を超えると親水性が強すぎて十分な吸水抵抗性が得られない。

本発明で使用する表面サイズ剤の組成について説明する。

成分(a)のスチレン系モノマーは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、シアノスチレンから選ばれる少なくとも1種類のスチレン系モノマーである。

成分(b)のカチオン性モノマーは、第1級アミノ基含有ビニルモノマー、第2級アミノ基含有ビニルモノマー、第3級アミノ基含有ビニルモノマー、第4級アンモニウム基含有ビニルモノマーのうちのいずれか1種類のカチオン性ビニルモノマーである。第1級アミノ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、アリルアミン、メタリルアミンを挙げることができる。第2級アミノ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、ジアリルアミン、ジメタリルアミンを挙げることができる。3級アミノ基を有するモノマーとしては、3級アミノ基を有するビニル化合物であり、具体的には、例えば次のものを挙げることができる。

(1) (ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリレート：例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等。

(2) (ジアルキル)アミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート：ジメチルアミノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等。

(3) (ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリルアミド：ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等。

(4) ビニルピリジン

(5) ビニルイミダゾール

4級アンモニウム塩を有するモノマーとしては、前記3級アミノ基を有するモノマーを4級化剤で4級化したものを挙げることができる。4級アンモニウム塩を有するモノマーを得るにあたって使用する4級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、塩化ベンジル、エピクロロヒドリン、アルキレンオキシド、スチレンオキシド、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、及び3-クロロ-2-ヒドロキシアンモニウムクロライド等のエポキシ化合物や有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸、並びにジエチル硫酸を挙げることができる。

成分(c)のその他の疎水性モノマーは共重合可能なモノマーであり、メタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類から選ばれる少なくとも1種類の疎水性モノマーである。メタクリル酸エステル類としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の炭素数1~18のアルキル基を有するアルキルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート類、ベンジルメタクリレート等の環状アルキルメタクリレート等を挙げることができる。アクリル酸エステル類としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチ

ルヘキシルアクリレート等の炭素数 1~18 のアルキル基を有するアルキルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート類、ベンジルアクリレート等の環状アルキルアクリレート等を挙げることができる。

成分(d)の4級化剤は、成分(b)として第3級アミノ基を有するモノマーを使用した場合に使用されるものである。成分(a)と成分(b)との共重合物中、または成分(a)と成分(b)及び成分(c)との共重合物中の第3級アミンを第4級アンモニウム基とするために4級化剤を用いる。この4級化剤としては、例えば、エピクロルヒドリン、塩化メチル、塩化エチル、塩化ベンジル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、オキシド類、エポキシ化合物、有機ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種類の4級化剤である。4級化剤の添加量は、成分(b)のカチオン性モノマーと等モル量である。

この共重合体組成物において、成分(a)のスチレン系モノマーと成分(b)のカチオン性モノマーとの固形分重量比率は、80:20~20:80の範囲が好ましい。更に好ましくは、80:20~50:50である。カチオン性モノマーの比率が20%未満では、共重合物のカチオン化度が低く、吸水抵抗性付与の効果が小さい。カチオン性モノマーの比率が高いほど、共重合物のカチオン化度は高くなるが、吸水抵抗性改善は、80%以上ではレベルオフする。また、吸水抵抗性に支障のない範囲で、成分(c)のその他の疎水性モノマーを少量共重合させてもよい。成分(a)と成分(b)との合計を100とすると、成分(c)は最大30程度である。

成分(a)と成分(b)との共重合、あるいは成分(a)と成分(b)及び成分(c)との共重合は、成分(a)と成分(b)、あるいは成分(a)と成分(b)及び成分(c)を溶解できる有機溶媒中で行う。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール系有機溶剤中にて、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の油性有機溶剤中にて、ラジカル重合触媒を使用して60~130℃で1~10時間重合させ、重合終了後に必要があれば有機溶剤を蒸留除去する。ラジカル重合触媒は公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス-(2-メチルプロピオネート)等の油溶性アゾ系触媒、ベンジルパーオキシド、ターシャリブチルパー

オキシベンゾエート、ターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート等の油溶性有機過酸化物などを挙げることができる。また、必要に応じてアルキルメルカプタン等の公知の連鎖移動剤を適宜併用してもよい。

表面サイズ剤は基本的に疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合体であり、界面活性を有する高分子物質である。従って、水溶液中では表面サイズ剤が分子内ミセルを形成するため、動的光散乱法で粒子径を測定することが可能である。本発明で使用する表面サイズ剤は水溶性ではあるが、前述の現象により、動的光散乱法による平均粒子径の測定が可能であり、その動的光散乱法による平均粒子径は40nm以下である。平均粒子径が小さなものは単位重量当たりの繊維被覆率が高いため、サイズ効果が高く、平均粒子径がこれよりも大きくなると、サイズ効果が十分ではなくなる。

この共重合体組成物が吸水抵抗性を付与する機構の詳細は明らかではないが、本発明者らは次のように推定している。表面サイズ剤分子中のカチオン性モノマー部がパルプのカルボキシル基との相互作用で紙表面の内側に配向し、表面サイズ剤分子中のスチレン系モノマー等の疎水基部が紙表面の外側に配向するために、吸水抵抗性の指標である点滴吸水度が高くなるものと考えられる。

この表面サイズ剤は、通常の新聞印刷用紙の製造方法と同様に、バインダーである水溶性高分子物質と混合し、表面処理剤とした後、新聞印刷用紙原紙に塗工される。水溶性高分子物質としては、例えば、澱粉、酵素変性澱粉、熱化学変性澱粉、酸化澱粉、エステル化澱粉、エーテル化澱粉（例えば、ヒドロキシエチル化澱粉など）、カチオン化澱粉などの澱粉類、ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、末端アルキル変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、アニオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミドなどのポリアクリルアミド類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。これらは、単独、または2種類以上混合して用いられる。新聞

用紙の表面強度を高め、印刷時の紙粉発生を抑制する上で、これらの水溶性高分子物質の使用は重要である。

水溶性高分子物質の量は新聞印刷用紙の表面強度の目標値で決定され、本発明で使用するカチオン性スチレン系サイズ剤の量は新聞印刷用紙の吸水抵抗性の目標値で主に決定される。この点から、水溶性高分子物質と表面サイズ剤の配合比は特に規定はない。しかし、通常は、水溶性高分子物質 100 重量部に対して、本発明で使用するカチオン性スチレン系サイズ剤は 1～50 重量部である。好ましくは 15～40 重量部、更に好ましくは 20～40 重量部である。

本発明で使用する表面処理剤中には、本発明の効果である吸水抵抗性への悪影響がない範囲で、ネッパリ防止剤、防腐剤、消泡剤、滑剤、防滑剤、紫外線防止剤、退色防止剤、蛍光増白剤、粘度安定化剤などの助剤、他の表面サイズ剤(スチレン・アクリル酸系共重合体、スチレン・マレイン酸系共重合体、オレフィン系共重合体など)を含有していてもよい。

本発明で用いられる新聞印刷用紙原紙は、グランドパルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、セミケミカルパルプ(SCP)などの MP や、クラフトパルプ(KP)、サルファイトパルプ(SP)に代表される化学パルプ(CP)、さらに、これらのパルプを含む古紙を脱墨して得られる脱墨パルプ(DIP)、及び抄紙工程からの損紙を離解して得られる回収パルプなどを、単独、あるいは任意の比率で混合し、公知公用の抄紙機によって抄紙される。最近の環境保護への関心の高まりによる DIP の高配合化への要求の観点から、DIP の配合率は 50～100 重量%の範囲が好ましい。

本発明の新聞印刷用紙原紙は、必要に応じて、填料として、ホワイトカーボン、クレー、シリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、合成樹脂填料(塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、メラミン系樹脂、スチレン・ブタジエン系共重合体系樹脂など)などを使用できる。また、ポリアクリルアミド系高分子、ポリビニルアルコール系高分子、カチオン性澱粉、尿素・ホルマリン樹脂、メラミン・ホルマリン樹脂などの内添紙力増強剤、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミドの共重合物の塩、カチオン性澱粉、ポリエチレンイミン、ポリエ

チレンオキサイド、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウム共重合物などの濾水性および／または歩留まり向上剤、ロジン系サイズ剤、AKD、ASA、石油系サイズ剤、中性ロジンサイズ剤などの内添サイズ剤、紫外線防止剤、退色防止剤などの助剤などを含有してもよい。

本発明の表面処理剤は、前述の新聞印刷用紙原紙に、通常の製紙用塗工装置で塗布すればよい。例えば、2 ロールサイズプレス、ブレードメタリングサイズプレス、ロッドメタリングサイズプレス、ゲートロールコーター、バーコーター、エアナイフコーター、スプレー塗工機などの装置が挙げられる。これらの装置の中でも、ゲートロールコーターに代表される被膜転写型コーターが望ましく、新聞印刷用紙の場合、これらの装置の中でも、ゲートロールコーター (GRC) が一般的であり、本発明でも最も好ましく用いられる。

本発明の表面処理剤を塗工する際の塗工速度は、通常の新聞印刷用紙を製造できる抄紙機の抄速程度であればよく、特に限定はないが、通常、800～2500m／分の範囲である。800m／分以上の高速で塗工することにより、表面処理剤が紙層中に十分に浸透する前に乾燥されるので、表層付近に存在する表面処理剤が多く、水を吸収した時の紙表層に存在する繊維の膨潤をより効果的に抑制できる。

本発明で使用する表面処理剤の塗布量は、オフセット印刷用新聞用紙の品質に応じて決定されるべきであり、特に限定されるものではないが、塗布量(両面当たり)としては  $0.05 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  の範囲が適当である。塗布量が  $0.05 \text{ g/m}^2$  未満の場合、新聞印刷用紙の表面強度が不足する恐れがある。一方、塗布量が  $2.0 \text{ g/m}^2$  より高い場合、オフセット印刷用新聞用紙特有の問題であるネッパリ問題(新聞用紙が大量印刷された際、塗工材料がブランケットに転移、蓄積することにより引き起こされる粘着性トラブル)を引き起こす可能性が高くなる。

本発明の新聞印刷用紙は、表面処理剤を塗布、乾燥後、オフセット印刷に適した紙厚、平滑性を得るために、カレンダー処理をすることが好ましい。カレンダーとしては、通常のハードニップカレンダー、あるいは高温ソフトニップカレンダー(例えば、紙パルプ技術タイムス Vol. 43, No. 1 (2000) p23 などにまとめられている。)が挙げられる。今後の新聞用紙の軽量化を考えれば、本発明の新聞印刷用紙では、

ソフトニップカレンダーがより好ましく使用される。カラー印刷適性の点からすると、本発明の表面処理剤は、ソフトニップカレンダー処理と組み合わせるとよい。

以下、本発明を、実施例を挙げて説明するが、当然のことながら、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、例中、部及び％は、特に断らない限り、各々固形分重量部、固形分重量％を示す。

#### <新聞印刷用紙原紙の製造>

原紙A：DIP50部、TMP30部、KP10部、GP10部の割合で混合離解し、フリーネス190 ml に調製したパルプスラリーに、填料として炭酸カルシウムを対絶乾パルプ重量当たり2.5％となるように添加し、硫酸バンドを1.5% ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  として50重量%品で)添加し、ベルベフォーマー型抄紙機にて中性抄紙し、内添サイズ無し、ノーカレンダーの坪量  $42 \text{ g/m}^2$  の新聞印刷用紙原紙を得た。点滴吸水度は3秒であった。

原紙B：DIP50部、TMP30部、KP10部、GP10部の割合で混合離解し、フリーネス190 ml に調製したパルプスラリーに、填料としてタルクを対絶乾パルプ重量当たり1.5％となるように添加し、硫酸バンドを2.0%添加 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  として50重量%品で)し、ベルベフォーマー型抄紙機にて酸性抄紙し、内添サイズ無し、ノーカレンダーの坪量  $42 \text{ g/m}^2$  の新聞印刷用紙原紙を得た。点滴吸水度は5秒であった。

原紙C：DIP50部、TMP30部、KP10部、GP10部の割合で混合離解し、フリーネス190 ml に調製したパルプスラリーに、填料としてタルクを対絶乾パルプ重量当たり1.5％となるように添加し、硫酸バンドを3.5%添加 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  として50重量%品で)し、ベルベフォーマー型抄紙機にて酸性抄紙し、内添サイズ無し、ノーカレンダーの坪量  $42 \text{ g/m}^2$  の新聞印刷用紙原紙を得た。点滴吸水度は4秒であった。

#### <表面サイズ剤の原料モノマーなど>

実施例、比較例において使用する表面サイズ剤は、以下の各モノマーや4級化剤から選んだものを原料として共重合させ製造した。

成分(a)：スチレン系モノマー

a-1：スチレン

成分(b)：カチオン性モノマー

b-1：メタクリル酸ジメチルアミノエチル

b-2：メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド

成分(c)：その他疎水性モノマー

c-1：メタクリル酸メチル

c-2：メタクリル酸イソブチル

成分(d)：4級化剤

d-1：エピクロルヒドリン

なお、スチレン系モノマー/カチオン性モノマーの固形分重量比率は、80/20～20/80の範囲にあるのは言うまでもない。

<表面サイズ剤のカチオン化度と平均粒子径、および紙質の測定方法>

(1)カチオン化度：Mutech Particle Charge Detector 03を使用して、1/1000規定度のポリスルホン酸ナトリウム(PVSK)で滴定して、流動電流がゼロになる点を終点として決定した。

(2)平均粒子径：Zetasizer 300HSa(Malvern)を使用し動的光散乱法で測定した。

(3)点滴吸水度：Japan TAPPI No. 33(吸収性の紙の吸水速度試験方法)に準じて、滴水量1  $\mu$  lで測定した。点滴吸水度は吸水抵抗性の指標である。

<新聞用紙の製造>

[実施例1]

有機溶剤中で成分(a-1)と、成分(b-1)を80：20の固形分重量仕込み比で共重合し、成分(b-1)と等モル量の成分(d-1)で4級化した。次いで、有機溶剤を蒸留除去して水溶性の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉20%の割合で、濃度6.0%のヒドロキシエチル化澱粉(Etylex-2025、Staley製)に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙Aに、ゲートロールコーターで塗工した(塗工速度：1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で0.50g/m<sup>2</sup>である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表1に示す。

[実施例2]

有機溶剤中で成分(a-1)と、成分(b-1)を80：20の固形分重量仕込み比で共重合



した。次いで、有機溶剤を蒸留除去して水溶性の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20%の割合で、濃度 6.0%のヒドロキシエチル化澱粉(Etylex-2025、Staley 製)に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 A に、ゲートロールコーターで塗工した(塗工速度:1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で  $0.50\text{g/m}^2$  である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

[実施例 3]

成分(a-1)と成分(b-1)と成分(c-1)の固形分重量仕込み比を 60 : 30 : 10 とし、共重合させた。次いで、有機溶剤を蒸留除去して水溶性の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20%の割合で、濃度 6.0%のヒドロキシエチル化澱粉(Etylex-2025、Staley 製)に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 A に、ゲートロールコーターで塗工した(塗工速度:1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で  $0.49\text{g/m}^2$  である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

[実施例 4]

成分(a-1)と成分(b-1)と成分(c-1)の固形分重量仕込み比 60 : 30 : 10 で共重合させた後、成分(b-1)と等モル量の成分(d-1)を添加し 4 級化した。次いで、有機溶剤を蒸留除去して水溶性の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20%の割合で、濃度 6.0%のヒドロキシエチル化澱粉(Etylex-2025、Staley 製)に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 A に、ゲートロールコーターで塗工した(塗工速度:1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で  $0.48\text{g/m}^2$  である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

[実施例 5]

成分(a-1)と成分(b-1)と成分(c-1)の固形分重量仕込み比 60 : 30 : 10 で共重合させた後、成分(b-1)と等モル量の成分(d-1)を添加し 4 級

化した。次いで、有機溶剤を蒸留除去して水溶性の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20% の割合で、濃度 6.0% のヒドロキシエチル化澱粉 (Etylex-2025、Staley 製) に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 B に、ゲートロールコーターで塗工した (塗工速度: 1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で 0.48g/m<sup>2</sup> である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

[比較例 1]

成分(a-1)と、成分(b-1)の固形分重量比率を 95:5 とし、共重合させた。次いで、有機溶剤を蒸留除去して水溶性の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20% の割合で、濃度 6.0% のヒドロキシエチル化澱粉 (Etylex-2025、Staley 製) に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 A に、ゲートロールコーターで塗工した (塗工速度: 1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で 0.55g/m<sup>2</sup> である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

[比較例 2]

成分(a-1)と、成分(b-1)と、成分(c-2)の固形分重量比率を 85:5:10 とし、共重合させた。次いで、有機溶剤を蒸留除去して水溶性の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20% の割合で、濃度 6.0% のヒドロキシエチル化澱粉 (Etylex-2025、Staley 製) に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 A に、ゲートロールコーターで塗工した (塗工速度: 1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で 0.50g/m<sup>2</sup> である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

[比較例 3]

水媒体中で、成分(a-1)と、成分(b-1)とを、80:20 の固形分重量仕込み比で乳化重合し、成分(b-1)と等モル量の成分(d-1)で 4 級化して水分散状態 (エマルション) の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20% の割合で、濃度 6.0% のヒドロキシエチル化澱粉 (Etylex-2025、Staley 製) に混合して表面処理剤を調

製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 A に、ゲートロールコーターで塗工した(塗工速度:1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で  $0.52\text{g/m}^2$  である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

[比較例 4]

水媒体中で、成分(a-1)と、成分(b-1)とを、80:20 の固形分重量仕込み比で乳化重合し、水分散状態(エマルション)の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20%の割合で、濃度 6.0%のヒドロキシエチル化澱粉(Etylex-2025、Staley 製)に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 A に、ゲートロールコーターで塗工した(塗工速度:1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で  $0.48\text{g/m}^2$  である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

[比較例 5]

水媒体中で、成分(a-1)と、成分(b-2)とを、80:20 の固形分重量仕込み比で乳化重合し、水分散状態(エマルション)の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20%の割合で、濃度 6.0%のヒドロキシエチル化澱粉(Etylex-2025、Staley 製)に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 A に、ゲートロールコーターで塗工した(塗工速度:1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で  $0.49\text{g/m}^2$  である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

[比較例 6]

表面サイズ剤として酸性新聞用紙で一般的なアニオン性スチレン系表面サイズ剤 KN-520(ハリマ化成株式会社製)を使用し、この表面サイズ剤を対澱粉 20%の割合で、濃度 6.0%のヒドロキシエチル化澱粉(Etylex-2025、Staley 製)に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 A に、ゲートロールコーターで塗工した(塗工速度:1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で  $0.48\text{g/m}^2$  である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

## [比較例 7]

成分(a-1)と成分(b-1)と成分(c-1)の固形分重量仕込み比 60 : 30 : 10 で共重合させた後、成分(b-1)と等モル量の成分(d-1)を添加し 4 級化した。次いで、有機溶剤を蒸留除去して水溶性の表面サイズ剤を得た。この表面サイズ剤を対澱粉 20%の割合で、濃度 6.0%のヒドロキシエチル化澱粉(Etylex-2025、Staley 製)に混合して表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を新聞印刷用紙原紙 C に、ゲートロールコーターで塗工した(塗工速度:1200m/分、両面塗工)。塗工量は両面で 0.49g/m<sup>2</sup>である。これをハードニップカレンダーで処理し、オフセット印刷用新聞用紙を得た。結果を表 1 に示す。

表 1

	表面サイズ剤製造条件				表面サイズ剤		原紙	表面処理剤 塗布量	点滴吸水度
	成分(a)	成分(b)	成分(c)	成分(d)	カチオン化度 meq/g	平均粒子径 nm			
実施例 1	80	20		(b)と等モル量	1.3	46	原紙 A	0.50	30
実施例 2	80	20			1.3	43	原紙 A	0.50	35
実施例 3	60	30	10		1.5	33	原紙 A	0.49	60
実施例 4	60	30	10	(b)と等モル量	1.7	32	原紙 A	0.48	103
実施例 5	60	30	10	(b)と等モル量	1.7	32	原紙 B	0.48	95
比較例 1	95	5			0.5	130	原紙 A	0.55	11
比較例 2	85	5	10		0.5	152	原紙 A	0.50	10
比較例 3	80	20		(b)と等モル量	1.1	184	原紙 A	0.52	9
比較例 4	80	20			1.0	175	原紙 A	0.48	9
比較例 5	80	20			1.0	173	原紙 A	0.49	7
比較例 6					-1.2	20	原紙 A	0.48	9
比較例 7	60	30	10	(b)と等モル量	1.7	32	原紙 C	0.49	15

産業上の利用可能性

本発明の新聞印刷用紙は吸水抵抗性に優れるため、オフセット印刷時の湿し水の吸収に起因する繊維の膨潤あるいは伸びを抑制でき、色ズレが無く、鮮明な印刷面を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 新聞印刷用紙原紙に、次の成分(A)、成分(B)を主成分とする表面処理剤を塗布、乾燥、カレンダー処理して得られることを特徴とするオフセット印刷用新聞用紙。  
成分(A)：澱粉類、ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド類、セルロース誘導体から選ばれる少なくとも1種類以上の水溶性高分子物質。

成分(B)：下記の成分(a)、成分(b)を共重合して得られた共重合物、または成分(a)、成分(b)、成分(c)を共重合して得られた共重合物、あるいは、これらの共重合物のうち成分(b)として第3級アミン基含有ビニルモノマーを使用した共重合物を、成分(d)で第4級化した共重合物である、水溶性の表面サイズ剤。

成分(a)：スチレン系モノマー

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、シアノスチレンから選ばれる少なくとも1種類以上のスチレン系モノマー。

成分(b)：カチオン性モノマー

第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基のいずれか1つを含有するビニルモノマー。

成分(c)：その他の疎水性モノマー

共重合可能なモノマーであり、メタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類から選ばれる少なくとも1種類の疎水性モノマー。

成分(d)：4級化剤

エピクロルヒドリン、塩化メチル、塩化エチル、塩化ベンジル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、オキシド類、エポキシ化合物、有機ハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種類の4級化剤。

2. 水溶性の表面サイズ剤のカチオン化度が、1.3~3.0meq/gであることを特徴とする請求項1に記載のオフセット印刷用新聞用紙。

3. 水溶性の表面サイズ剤の平均粒子径が動的光散乱法で40nm以下であることを

特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のオフセット印刷用新聞用紙。

4. 新聞用紙原紙を抄造する時の、絶乾パルプに対する硫酸バンドの添加率が 3.0 重量%( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  として 50 重量%品)未満であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のオフセット印刷用新聞用紙。

5. 新聞用紙原紙が中性抄紙で抄造されることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のオフセット印刷用新聞用紙。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009288

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> D21H21/16, D21H19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL, D21H21/16, D21H19/20

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-64193 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims; Par. Nos. [0017] to [0021] (Family: none)	1, 2, 4, 5
X	JP 6-240598 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 30 August, 1994 (30.08.94), Claims; Par. Nos. [0004], [0009] to [0014], [0026], [0031], [0032] (Family: none)	1, 2, 4, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 September, 2004 (16.09.04)Date of mailing of the international search report  
05 October, 2004 (05.10.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009288

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-13298 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; Par. No. [0037] (Family: none)	1, 2, 4, 5
X	JP 11-323774 A (Japan PMC Corp.), 26 November, 1999 (26.11.99), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 5
X	JP 57-56598 A (Dick Herculeless Kabushiki Kaisha), 05 April, 1982 (05.04.82), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 5
A	JP 2002-173894 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 21 June, 2002 (21.06.02), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 11-140791 A (Oji Paper Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> D21H21/16、D21H19/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPIL D21H21/16 D21H19/20

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-64193 A(日本製紙株式会社)2000.02.29 【特許請求の範囲】、【0017】乃至【0021】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
X	JP 6-240598 A(荒川化学工業株式会社)1994.08.30 【特許請求の範囲】、【0004】、【0009】乃至【0014】、【0026】、【0031】、【0032】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
X	JP 9-13298 A(日本製紙株式会社)1997.01.14 【特許請求の範囲】、【0037】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
16.09.2004

国際調査報告の発送日  
05.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
山崎 利直  
4 S 2932  
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-323774 A(日本ピー・エム・シー株式会社)1999. 11. 26 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
X	JP 57-56598 A(ドイツク・ハーキュレス株式会社)1982. 04. 05 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
A	JP 2002-173894 A(日本製紙株式会社)2002. 06. 21 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-140791 A(王子製紙株式会社)1999. 05. 25 全文 (ファミリーなし)	1-5

**PUB-NO:** WO2005003457A1  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** WO 2005003457 A1  
**TITLE:** NEWSPRINT PAPER  
TREATED WITH  
CATIONIC SURFACE-  
SIZING AGENT  
**PUBN-DATE:** January 13, 2005

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
ONO, HIROSHI	JP
ISHIOKA, SATOSHI	JP
NONOMURA, FUMINARI	JP
NANRI, YASUNORI	JP

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
JUJO PAPER CO LTD	JP
ONO HIROSHI	JP
ISHIOKA SATOSHI	JP
NONOMURA FUMINARI	JP
NANRI YASUNORI	JP

**APPL-NO:** JP2004009288

**APPL-DATE:** June 24, 2004

**PRIORITY-DATA:** JP2003192575A (July 7, 2003)

**INT-CL (IPC):** D21H021/16 , D21H019/20

**EUR-CL (EPC):** D21H021/16

**ABSTRACT:**

CHG DATE=20050125 STATUS=O>Newsprint paper for offset printing which has satisfactory resistance to water absorption and little causes color deviation in offset printing to give clear printed surfaces can be produced by applying a surface treatment comprising as the main components (A) a water-soluble high-molecular substance selected from among starches, PVA's, polyacrylamides, and cellulose derivatives and (B) a

copolymer obtained by copolymerization of a styrenic monomer with a cationic monomer, a water-soluble copolymer obtained by copolymerization of a styrenic monomer with a cationic monomer and a hydrophobic monomer, or a water-soluble copolymer obtained by treating such a copolymer obtained by using a monomer bearing a tertiary amino group as the cationic monomer with a quaternizing agent to newsprint base paper produced with the addition in paper making of less than 3.0 wt% of aluminum sulfate (a product with an  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 14\text{H}_2\text{O}$  content of 50wt%).